

SURFACE TREATMENT OF METALLIC MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR PRODUCING DEVICE**Publication number:** JP7145498 (A)**Publication date:** 1995-06-06**Inventor(s):** HASHIMOTO IKUO; HISAMOTO ATSUSHI; IKEDA TSUGUMOTO**Applicant(s):** KOBE STEEL LTD**Classification:****- international:** **C25D11/38; C23C8/14; C23C28/00; C25D11/00; C23C8/10; C23C28/00;**
(IPC1-7): C25D11/38; C23C8/14; C23C28/00; C25D11/38**- European:****Application number:** JP19930317848 19931217**Priority number(s):** JP19930317848 19931217; JP19930245035 19930930**Abstract of JP 7145498 (A)**

PURPOSE: To improve the corrosion resistance of a metallic material such as stainless steel to the corrosive gas such as gaseous halogen and especially the corrosion resistance in the environment contg. moisture and gaseous halogen. **CONSTITUTION:** A metallic base material is cathodized in an aq. soln. contg. chromic acid to form a metallic Cr layer and/or a Cr compd. layer on the surface of the stainless steel in 0.005-10µm thickness, then the material is heated in 10<-8>-10<0> Torr vacuum atmosphere or in the low oxygen partial pressure atmosphere with the oxygen activity equivalent to the vacuum atmosphere to form a Cr oxide layer on the surface layer of the metallic Cr layer.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-145498

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup>     | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 2 5 D 11/38                | B     |        |     |        |
|                              | Z     |        |     |        |
|                              | 3 0 2 |        |     |        |
| C 2 3 C 8/14                 |       |        |     |        |
| 28/00                        | Z     |        |     |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) |       |        |     |        |

|             |                  |         |                                                    |
|-------------|------------------|---------|----------------------------------------------------|
| (21)出願番号    | 特願平5-317848      | (71)出願人 | 000001199<br>株式会社神戸製鋼所<br>兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号     |
| (22)出願日     | 平成5年(1993)12月17日 | (72)発明者 | 橋本 郁郎<br>兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号<br>株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平5-245035      | (72)発明者 | 久本 淳<br>兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号<br>株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  |
| (32)優先日     | 平5(1993)9月30日    | (72)発明者 | 池田 貢基<br>兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号<br>株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 |
| (33)優先権主張国  | 日本 (J P)         | (74)代理人 | 弁理士 植木 久一                                          |

(54)【発明の名称】 半導体製造装置用金属材の表面処理法

(57)【要約】

【目的】 ステンレス鋼等の金属材のハロゲン系ガス等の腐食性ガスに対する耐食性、特に水分とハロゲン系ガスが同時に存在する様な環境での耐食性を向上させる表面処理法を提供する。

【構成】 素地金属材を、クロム酸を含む水溶液中で陰極電解することによって、ステンレス鋼材表面に0.005～10μm厚さの金属Cr層および／またはCr化合物層を形成した後、 $10^{-8}$ ～ $10^0$  Torrの真空雰囲気下またはこの雰囲気に相当する酸素活量の低酸素分圧雰囲気下で加熱することによって、前記金属Cr層の表層部にCr酸化物層を形成する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 素地金属材料を、クロム酸を含む水溶液中で陰極電解することによって、金属材料表面に0.005～10 $\mu$ m厚さの金属Cr層および／またはCr化合物層を形成した後、10<sup>-8</sup>～10<sup>0</sup> Torrの真空雰囲気下またはこの雰囲気に相当する酸素活量の低酸素分圧雰囲気下で加熱することによって、前記金属Cr層内またはCr化合物層内の少なくとも表層部にCr酸化物を形成することを特徴とする半導体製造装置用金属材料の表面処理法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造装置用金属材料の表面処理法に関し、殊に腐食性の強いHCl、Cl<sub>2</sub>、HF等のハロゲン系ガスに対しても優れた耐食性を示す皮膜を、素地金属材料の表面に形成するための表面処理法に関するものである。尚本発明で用いる素地金属材料としては、ステンレス鋼の他、低合金鋼や炭素鋼等の鋼材、更にはアルミニウム等が挙げられるが、以下ではステンレス鋼を代表的に取り上げて説明を進める。

**【0002】**

【従来の技術】近年の半導体製造技術においては素子が高集積化し、配線間隔はサブミクロンの精度が要求される様になっている。その様な素子では、微粒子や細菌が付着しただけでも回路が短絡し、製品不良が発生する恐れがある。そのため、半導体の製造に使用されるガスや純水は超高純度であることが要求され、ガスの場合には導入ガス自体の高純度化だけでなく、配管或いは反応室壁面からの水分等の不純ガスや微粒子の発生を極力低減することが必要となる。

【0003】半導体製造装置用のガス配管には、従来より溶接性や一般耐食性の面からオーステナイト系ステンレス鋼SUS304LやSUS316Lが使用されており、その表面を平滑化することにより吸着面積を減少せしめ、不純ガスの吸着および脱離を少なくする目的で、電解研磨処理を施したものが用いられている。更に、電解研磨処理の後酸化性ガス雰囲気中で加熱処理することによって非晶質酸化皮膜を形成し、表面のガス放出量を低減した部材（特開昭64-87760号）、あるいは微粒子の発生源および不純物の吸着・放出場所となる非金属介在物量を極めて少なくさせたステンレス鋼管（特開昭63-161145号）も提案されている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記ステンレス鋼材は、酸素や窒素等の如く腐食性のないガスの配管材としては優れていたものであるが、腐食性の強いHCl、Cl<sub>2</sub>、HF等のハロゲン系ガス中ではその表面が腐食されるため、腐食生成物によるガスの吸着・放出が起こりガス純度の維持が困難になる。また金属塩化物等の腐食生成物が微粒子となって汚染の原因になる。

尚乾燥したハロゲン系ガス中では、ステンレス鋼材の腐食は軽微であると言われているが、実際にはガス中にはわずかながらも水分が存在するので腐食は進行する。

【0005】そのため、今後更に高集積化する傾向のみられる半導体製造分野では、これらハロゲン系ガス中での耐食性、特に水分とハロゲン系ガスが同時に存在する様な環境での耐食性に優れた部材が望まれている。そこで、SUS304LやSUS316Lに比較して耐食性の優れた高Ni合金（ハステロイ等）を使用することにより腐食を低減することも可能であるが、高Ni合金は極めて高価であるばかりでなく、腐食を完全に阻止できる訳ではない。

【0006】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、ステンレス鋼材等の金属材料のハロゲン系ガス等の腐食性ガスに対する耐食性、特に水分とハロゲン系ガスが同時に存在する様な環境での耐食性を向上させる表面処理法を提供しようとするものである。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた発明に係る表面処理法の構成は、素地金属材料を、クロム酸を含む水溶液中で陰極電解することによって、金属材料表面に0.005～10 $\mu$ m厚さの金属Cr層および／またはCr化合物層を形成した後、10<sup>-8</sup>～10<sup>0</sup> Torrの真空雰囲気下またはこの雰囲気に相当する酸素活量の低酸素分圧雰囲気下で加熱することによって、前記金属Cr層内および／またはCr化合物層内の少なくとも表層部にCr酸化物を形成するところに要旨を有するものである。

**【0008】**

【作用】本発明は上記の様に構成されるが、要するにステンレス鋼材等の金属材料のハロゲン系ガス等の腐食性ガスに対する耐食性を高めるには、Cr酸化物層を金属材料表面に形成させることが最も有効であるとの知見が得られ、この知見に基づきその条件について更に検討したところ、前述した様な構成を採用すれば希望するCr酸化物層が形成できることを見出し、本発明を完成したものである。

【0009】本発明を実施するに先立ち、金属材料の表面は常法に従って電解研磨や機械研磨等によって研磨仕上げられるが、このときの表面粗さはガス放出特性を考慮してR<sub>max</sub>で1 $\mu$ m以下であるのが好ましい。尚機械研磨面は電解研磨面に比較して活性であり、ガスが吸着し易いと一般的に言われているが、本発明においてはその後の処理で表面にCrの酸化物層（例えば、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層）を形成するので、研磨方法の種類はガス吸着に影響を及ぼすことはない。

【0010】本発明においては、まず金属材料表面に金属Cr層および／またはCr化合物層（以下、これらを一括して「Cr含有層」と呼ぶことがある）を形成するも

のであるが、その為の手段としては通常の電解めっき法を採用すれば良く、具体的にはクロム酸を含む水溶液中で陰極電解する。このとき形成されるCr含有層は、 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ 厚さとする必要がある。即ちCr含有層の厚さが $0.005 \mu\text{m}$ 未満では、欠陥が多くなってその後の酸化処理によっても十分な耐食性が得られず、一方 $10 \mu\text{m}$ を超えると耐食性の点では問題はないが、処理に時間がかかり不経済であるばかりでなく製品の溶接性も劣化する。尚Cr含有層の好ましい厚さは、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度である。

【0011】ところでCr含有層は、例えば厚さ $0.1 \mu\text{m}$ 以上の層を上記の方法で形成させる場合は、その大部分が金属Crであり、一方 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、Cr水酸化物またはCr酸化物が主体となることが多い。これらの場合において、Cr含有層が、例えば金属Cr、Cr水酸化物、Cr酸化物のいずれの状態であっても、後述の加熱処理を施すことによって、その表層部はCr酸化物となり、当該Cr酸化物によって本発明で期待する特性を得ることができる。従って、Cr含有層における加熱処理前のCrの状態は特定されるものではなく、金属Crは勿論のこと、水酸化物や含水化合物等を含むCr化合物層であっても良い。またCr含有層には、上記以外の微量の不純物が含まれていても、その主体が金属Crおよび／またはCr化合物であれば良く、加熱処理後にCr酸化物層に重大な欠陥を与えるものでなければ、問題になるものではない。

【0012】不純物ガスの放出特性の面からすれば、表面は金属CrやCr水酸化物系化合物よりもCr酸化物である方が良いので、本発明ではこうした観点から、前記Cr含有層を形成した後酸化処理を施し、該Cr含有層の少なくとも表層部にCr酸化物を形成する。ここで「少なくとも表層部」としたのは、Cr酸化物はCr含有層の少なくとも表層部に形成されていればその効果を発揮するが、Cr含有層のほぼ全体がCr酸化物になる場合も許容する趣旨である。このときの酸化方法は、表面の水分除去を兼ねた加熱法を採用することになるが、このとき $10^0 \text{ Torr}$ の真空雰囲気よりも酸素活量が大きくなる様な雰囲気下で加熱すると、Cr含有層にピンホール等の欠陥が少しでもあるとその部分にはFe酸化物が形成されて耐食性劣化するので好ましくない。一方、 $10^{-8} \text{ Torr}$ の真空中よりも酸素活性が小さくなる様な雰囲気下で加熱すると、Cr含有層が酸化されず、本発明の目的とする良好なCr酸化物は形成されない。こうした理由によって、Cr酸化物を形成するときの加熱処理雰囲気は、「 $10^{-8} \sim 10^0 \text{ Torr}$ の真空中またはこの雰囲気に相当する酸素活量の低酸素分圧雰囲気」とした。この様な条件で加熱酸化することによって、Cr含有層の表面に欠陥部分があっても、層中のCrが選択酸化されて少なくとも表層部にCr酸化物が形成されるので、表面全体を耐食性に優れた強固なCr酸

化物層で被覆することができるのである。

【0013】上記処理時の加熱温度については特に限定されるものではないが、上述した雰囲気での酸素活量の最高値は温度依存性があり、温度が高くなるほど最適酸素活量が大きくなる傾向がある。こうしたことから適正な加熱温度としては、温度が $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度であり、その場合の真空度は $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ が好ましい。また加熱時間についても特に限定されないが、上記の様な条件では30分以上で被処理可能である。

【0014】ところで本発明におけるCr含有層が形成されていない様な通常のステンレス鋼材であっても、上記の様な加熱酸化処理を施せばその表面にCr酸化物層を形成することはでき、この様なステンレス鋼材は乾燥したハロゲン系ガスでは良好な耐食性を示すこともある。しかしながら、外部環境からステンレス鋼材を完全に遮断する様な連続したCr酸化物層の形成は困難であり、この処理時に素地中にCr欠乏層が形成され易くなり、腐食性の水溶液中では上記処理によって耐食性を却って劣化させることにもなりかねない。本発明方法においては、Cr含有層が予め形成されるので加熱酸化処理後に連続したCr酸化物層が形成され、またCr欠乏層の形成も起こらないため、水分とハロゲン系ガスが同時に存在する様な環境中でも優れた耐食性が発揮される。

【0015】尚以上の説明では、用いる素地金属材としてステンレス鋼を代表的に取り上げて説明したが、本発明で用いることのできる素地金属材としてはこのステンレス鋼に限らず、低合金鋼や炭素鋼等の鋼材、更にはアルミニウム等が挙げられることは上述した通りであり、これらの素地金属材の用いた場合であっても、本発明の目的が達成される。また素地金属材としてステンレス鋼材用いる場合に、その種類(鋼種)は特に限定されるものではないが、半導体製造装置の素材として一般的に使用されているSUS304やSUS316Lを用いれば良い。

【0016】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徹して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0017】

【実施例】

実施例1

市販のSUS316L鋼板を使用し、下記表1に示す条件でCr含有層(金属Cr層および／またはCr水酸化物層)形成および加熱酸化処理を施し、得られた表面処理材の耐食性を調査した。このとき耐食性は、水分と塩素系のガスが共存する条件を模擬して $30^\circ\text{C}$ の3%NaCl水溶液による腐食試験で評価した。その結果を、表1に併記する。尚表1中の耐食性の評価基準は下記の通りである。

<耐食性の評価基準>

○：アノード分極によっても孔食が発生しないもの

【0018】

×：アノード分極によって孔食が発生したもの

【表1】

| No. | Cr含有層厚さ(μm) | Cr含有層中の金属Cr量(%) | 加熱酸化処理条件         |         |         | 耐食性 | 備考  |
|-----|-------------|-----------------|------------------|---------|---------|-----|-----|
|     |             |                 | 真空度(Torr)        | 処理温度(℃) | 処理時間(分) |     |     |
| 1   | 0.15        | 95              | 10 <sup>-2</sup> | 500     | 120     | ○   | 実施例 |
| 2   | 0.15        | 30              | 10 <sup>-2</sup> | 600     | 120     | ○   | 〃   |
| 3   | 0.05        | 10              | 10 <sup>-2</sup> | 500     | 40      | ○   | 〃   |
| 4   | 1.5         | 99              | 10 <sup>-2</sup> | 500     | 120     | ○   | 〃   |
| 5   | 1.5         | 99              | 10 <sup>-4</sup> | 500     | 120     | ○   | 〃   |
| 6   | 0.002       | 0               | 10 <sup>-2</sup> | 500     | 120     | ×   | 比較例 |
| 7   | 0.15        | 95              | 10 <sup>-9</sup> | 500     | 120     | ×   | 〃   |
| 8   | 0.15        | 95              | 760              | 500     | 120     | ×   | 〃   |
| 9   | 0.15        | 95              | 加熱なし             |         |         | ×   | 比較例 |

【0019】表1により次の様に考察することができる。No. 1～5は本発明の規定要件をすべて満たす実施例であり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成されることによって優れた耐食性を示している。これらに対しNo. 6～9は、下記の様に本発明の規定要件のいずれかを欠く比較例であり、十分な耐食性が得られない。

【0020】No. 6：Cr水酸化物層の厚さが0.002μmと薄いために適切な酸化処理によっても、表面を完全にCr酸化物で被覆することができず、十分な耐食性が得られていない。

No. 7：Cr含有層の厚さは適当であるが、加熱酸化処理の酸素分圧が小さすぎるために表面にCr酸化物が生成せず、十分な耐食性が得られていない。

No. 8：Cr含有層の厚さは適当であるが、加熱酸化処理を大気中で行なったためにFe酸化物が形成して表面が均一なCr酸化物になっていないために、十分な耐食性が得られていない。

No. 9：Cr含有層の厚さは適当であるが、加熱酸化処理を実施していないために金属Cr層のわずかな欠陥から素地の腐食が進行し、十分な耐食性が得られていない。また金属Cr表面はガス吸着特性からも好ましくない。

【0021】実施例2

SUS316L鋼板上にりん酸－クロム酸を含む水溶液中で陰極電解することによってCr含有層(CrPO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>OおよびCr水酸化物)形成後、表2の条件で加熱酸化処理を施し、30℃、3%NaCl水溶液による腐食試験により耐食性を評価した。その結果を表2に併記する。尚評価基準は実施例1と同様である。表2から明らかな様に、本発明の規定要件を満足する実施例のものは、優れた耐食性を示していることが分かる。

【0022】

【表2】

| No. | Cr含有層厚さ(μm) | 加熱酸化処理条件         |         |         | 耐食性 | 備考  |
|-----|-------------|------------------|---------|---------|-----|-----|
|     |             | 真空度(Torr)        | 処理温度(℃) | 処理時間(分) |     |     |
| 1   | 0.02        | 10 <sup>-2</sup> | 500     | 120     | ○   | 実施例 |
| 2   | 0.1         | 10 <sup>-2</sup> | 600     | 120     | ○   | 〃   |
| 3   | 0.05        | 760              | 500     | 120     | ×   | 比較例 |
| 4   | 0.05        | 10 <sup>-9</sup> | 500     | 120     | ×   | 〃   |
| 5   | 0.1         | 加熱なし             |         |         | ×   | 比較例 |

【0023】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、素

地金属材料の表面に金属Cr層および／またはCr化合物層を形成した後、所定の酸素活量雰囲気下で加熱酸化処理することによって、耐食性に優れた強固なCr酸化物層を形成することができ、水分が同時に存在する様なハ

ロゲン系ガスに対しても優れた耐食性を示し不純物ガスの吸着・放出が少ない、半導体製造装置用として卓越した性能の表面処理金属材料を提供し得ることになった。